

06.10.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 0 月    1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 4 3 1 9 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 3 4 3 1 9 3 ]

REC'D 26 NOV 2004

WIFO . PCT

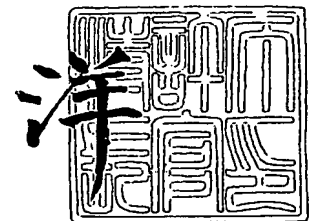
出 願 人                      ア サ ヌ マ   コ ー ポ レ ー シ ョ ン 株 式 会 社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 TIM-97  
【提出日】 平成15年10月 1日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 A61K 7/043  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 2 - 1 8 - 5   下丸子ハイコーポ 4 0 6 号室  
    【氏名】 石井 康司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都板橋区舟渡 2 - 3 1 - 1 - 7 1 6  
    【氏名】 石川 崇  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府大阪市旭区赤川 4 丁目 6 番地 1 5 号  
    【氏名】 乾 州弘  
【特許出願人】  
    【識別番号】 500470840  
    【氏名又は名称】 アサヌマ コーポレーション株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100083806  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三好 秀和  
    【電話番号】 03-3504-3075  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100068342  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 三好 保男  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100100712  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 岩▲崎▼ 幸邦  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087365  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 栗原 彰  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100100929  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 川又 澄雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100095500  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 伊藤 正和  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100101247  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高橋 俊一  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100098327  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 高松 俊雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001982

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

下記一般式 (1) にて示されるメルカプトプロピオン酸誘導体 (C) 0.1~10.0 重量部の存在下に、tert-ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート及びベンジル (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる単量体 (A) 及び前記単量体 (A) 以外のその他のラジカル重合性不飽和単量体 (B) の合計 100 重量部を水性媒体中で重合してなる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算での重量平均分子量が 10,000 以上 40,000 以下のネイルエナメル用共重合体 (E) の水性分散体。

一般式 (1)  $(\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_n-\text{R}$

但し、式中、 $n=1\sim 4$  の整数であり、 $n=1$  の場合、R は炭素数 4 以上のアルキル基もしくは炭素数 4 以上のアルコキシアルキル基を表し、 $n=2\sim 4$  の場合、R は  $n$  価の有機残基を表す。

## 【請求項 2】

ラジカル重合性不飽和基を 1 個以上有するアニオン系乳化剤 (F) を用いて乳化重合してなることを特徴とする請求項 1 記載のネイルエナメル用共重合体 (E) の水性分散体。

## 【請求項 3】

単量体 (A) が、単量体 (A) 及び単量体 (A) 以外のその他のラジカル重合性不飽和単量体 (B) の合計 100 重量%中に 1~50 重量%含有されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のネイルエナメル用共重合体 (E) の水性分散体。

## 【請求項 4】

共重合体 (E) のガラス転移温度 ( $T_g$ ) が、 $50\sim 80^\circ\text{C}$  であることを特徴とする請求項 1~3 のいずれかに記載のネイルエナメル用共重合体 (E) の水性分散体。

## 【請求項 5】

メルカプトプロピオン酸誘導体 (C) が、メルカプトプロピオン酸オクチルであることを特徴とする、請求項 1~4 いずれかに記載のネイルエナメル用共重合体 (E) の水性分散体。

## 【請求項 6】

共重合体 (E) の平均粒子径が  $30\sim 100\text{ nm}$  であることを特徴とする、請求項 1~5 のいずれかに記載のネイルエナメル用共重合体 (E) の水性分散体。

## 【請求項 7】

下記一般式 (1) にて示されるメルカプトプロピオン酸誘導体 (C) 0.1~10.0 重量部の存在下に、tert-ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート及びベンジル (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる単量体 (A) 及び前記単量体 (A) 以外のその他のラジカル重合性不飽和単量体 (B) の合計 100 重量部を水性媒体中で重合することを特徴とする、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算での重量平均分子量が 10,000 以上 40,000 以下のネイルエナメル用共重合体 (E) の水性分散体の製造方法。

一般式 (1)  $(\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO})_n-\text{R}$

但し、 $n=1$  の場合、R は炭素数 4 以上のアルキル基もしくは炭素数 4 以上のアルコキシアルキル基を表し、 $n=2\sim 4$  の場合、R は  $n$  価の有機残基を表す。

## 【請求項 8】

請求項 1~6 のいずれかに記載の共重合体 (E) を 10~60 重量%含有することを特徴とする水性ネイルエナメル組成物。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】ネイルエナメル用共重合体水性分散体

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規のネイルエナメル用共重合体の水性分散体および該水性分散体を含有する水性ネイルエナメル組成物に関するものである。詳しくは、該水性分散体を水性ネイルエナメルに用いた場合に、従来に比して類なき高い除光性、すなわち、ネイルリムーバーによるネイルエナメルの除去のし易さを発現しながら、かつ日常生活下において使用される際に重要な要求特性である、特に優れた化粧持ちを併せて発現することを可能としたものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、ネイルエナメルは爪先のメイク化粧料として広く汎用されてきており、トルエン、酢酸エステル類を中心とした有機溶剤タイプ（以下、「溶剤系ネイルエナメル」という。）のものが主流であった。

## 【0003】

しかし、近年の安全性嗜好の高まりに従い、有機溶剤を使用しないタイプのネイルエナメル、例えば水性のもの（以下、「水性ネイルエナメル」という）が検討されるようになってきた。

## 【0004】

水性ネイルエナメルの場合、従来の溶剤系ネイルエナメルで用いられてきた硝化綿のような、強固な皮膜を形成しかつ除光液のような溶剤類に容易に溶解するような材料を用いることができない。そのため、溶剤系で用いられてきた材料を用いずに溶剤系ネイルエナメルと同等の付着性、皮膜強度、光沢、除光性といった塗膜性能を有する製品の開発が必要とされてきた。

## 【0005】

このような性能を確保するために、これまでに様々な手法が検討されてきた。例えば、水溶性樹脂と樹脂分散体とを併用した樹脂組成物が提案されている。

## 【0006】

また、特許文献1には、重量平均分子量が50,000以上80,000以下であり、ガラス転移温度が50℃以上80℃以下であるアクリル系樹脂を主成分とするエマルジョンよりなる水性ネイルエナメルが記載されている（特許文献1参照）。

## 【0007】

さらには、特許文献2には、重量平均分子量40,000以下のポリマー及び重量平均分子量50,000以上のポリマーを固形分換算の合計量が5～60重量%となるように、水性ポリマーエマルジョンとして含有することを特徴とする水系美爪料（水性ネイルエナメル）が記載されている（特許文献2参照）。

## 【0008】

しかしながら、水溶性樹脂と樹脂分散体とを併用した樹脂組成物により構成されたこれらの水性ネイルエナメルは、光沢、硬度等の機械物性は良好であるが、高い酸価を有する水溶性樹脂を含むため、アセトンなどの除光剤による除光適性が低く、かつ日常生活において想定される弱アルカリ性の環境下においては、皮膜が溶解してしまうため、その強度が極端に低下しネイルエナメルとしての実用性を損なうといった問題を有していた。

## 【0009】

また、特許文献1に開示される水性ネイルエナメルは、分子量が比較的高くかつガラス転移温度も比較的高いために皮膜の耐久性は優れているものの、重量平均分子量が高いために溶剤に対する溶解性が低く、有機溶剤含有率の低い除光液では皮膜を除去し難いという難点があった。

## 【0010】

また、特許文献2に開示される水系美爪料（水性ネイルエナメル）の場合は、低分子量

物と高分子量物各々の性質が発現するため、低分子量物の性質に起因する除光性と、高分子量物の性質に起因する機械物性がある程度両立することはできるものの、系中に高分子量物を含んでいるゆえの溶剤に対する溶解性の低下は否めなく、それに起因して有機溶剤含有率の低い除光液では皮膜を除去し難いという難点があった。

【0011】

ところで、一般に除光性を向上すべく、溶剤溶解性を高めるために樹脂の重量平均分子量を低く設定することが非常に効果的であることが知られている。

【0012】

しかし、分子量を下げると溶剤溶解性が向上する反面、機械物性が著しく低下する。ネイルエナメルは、爪につけて日常生活をするので、生活レベルでの機械物性が必要とされ、機械物性が低下すると、化粧持ちが低下してしまう。除光性向上を目的とする分子量低下と機械物性の向上とは全く相反する要求であり、両者をバランスよく高度なレベルにおいて満足することは、従来はできなかった。

【特許文献1】特開平11-269041号公報

【特許文献2】特開平7-69833号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、除光性と機械物性とをバランスよく高度なレベルにおいて満足し得る水性ネイルエナメルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らが上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の単量体を必須成分とする共重合体は比較的分子量でありながら、機械物性に優れることを見出し、本発明を完成した。

【0015】

即ち、本発明は、下記一般式(1)にて示されるメルカプトプロピオン酸誘導体(C) 0.1~10.0重量部の存在下に、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート及びベンジル(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる単量体(A)及び前記単量体(A)以外のその他のラジカル重合性不飽和単量体(B)の合計100重量部を水性媒体中で重合してなる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算での重量平均分子量が10,000以上40,000以下のネイルエナメル用共重合体(E)の水性分散体に関する。

【0016】

一般式(1)  $(HS-CH_2-CH_2-COO)_n-R$

n=1の場合、Rは炭素数4以上のアルキル基もしくは炭素数4以上のアルコキシアルキル基を表し、

n=2~4の場合、Rはn個の有機残基を表す。

【0017】

また、本発明は、ラジカル重合性不飽和基を1個以上有するアニオン系乳化剤(F)を用いて乳化重合してなることを特徴とする上記発明に記載のネイルエナメル用共重合体(E)の水性分散体に関する。

【0018】

さらに本発明は、単量体(A)が、単量体(A)及び単量体(A)以外のその他のラジカル重合性不飽和単量体(B)の合計100重量部中に1~50重量%含有されることを特徴とする上記発明のいずれかに記載のネイルエナメル用共重合体(E)の水性散体に関する。

【0019】

また、本発明は、共重合体(E)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が、50~80℃であることを特徴とする上記発明のいずれかに記載のネイルエナメル用共重合体(E)の水性散体に関する。

## 【0020】

また、本発明は、メルカプトプロピオン酸誘導体 (C) が、メルカプトプロピオン酸オクチルであることを特徴とする、上記発明のいずれかに記載のネイルエナメル用共重合体 (E) の水性散体に関する。

## 【0021】

また、本発明は、共重合体 (E) の平均粒子径が30～100 nmであることを特徴とする上記発明のいずれかに記載のネイルエナメル用共重合体 (E) の水性散体に関する。

## 【0022】

さらにまた本発明は、下記一般式 (1) にて示されるメルカプトプロピオン酸誘導体 (C) 0.1～10.0重量部の存在下に、tert-ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート及びベンジル (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる単量体 (A) 及び前記単量体 (A) 以外のその他のラジカル重合性不飽和単量体 (B) の合計100重量部を水性媒体中で重合してなることを特徴とする、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算での重量平均分子量 (以下、単に重量平均分子量もしくはMwという) が10,000以上40,000以下のネイルエナメル用共重合体 (E) の水性分散体の製造方法に関する。

## 【0023】

一般式 (1)  $(HS-CH_2-CH_2-COO)_n-R$

但し、 $n=1$  の場合、Rは炭素数4以上のアルキル基もしくは炭素数4以上のアルコキシアルキル基を表し、 $n=2\sim4$  の場合、Rはn個の有機残基を表す。

## 【0024】

また、本発明は、上記発明のいずれかに記載の共重合体 (E) を10～60重量%含有することを特徴とする水性ネイルエナメル組成物に関する。

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明により、除光性と機械物性とをバランスよく高度なレベルにおいて満足し得る水性ネイルエナメルを提供することができるようになった。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0026】

本発明の共重合体 (E) の水性分散体は、特定の単量体、即ち、tert-ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート及びベンジル (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる単量体 (A) を必須成分として構成される。これら単量体 (A) は、それぞれ単独で使用しても、2種以上を併せて用いても良い。

## 【0027】

詳細な機構、理由はまだ不明ではあるが、従来の技術からは温水下 (温水中) はもとより、室温下でさえ機械的物性を到底満足し得ると思えない程重量平均分子量が小さくても、この単量体 (A) の側鎖置換基が何らかの作用を招致した結果、温水下においても十分強固な皮膜を形成することができるようになった。

## 【0028】

即ち、従来は機械物性が低下するので到底使用し得ない低分子量の樹脂が、本願発明においては、その特徴的な組成故に、室温下および温水下環境において良好な機械物性を発現しながら、除光性も従来比類し得ないレベルに向上できた。

## 【0029】

本発明の共重合体 (E) の水性分散体は、上記単量体 (A) とその他の単量体 (B) とを以下に述べる特定の連鎖移動剤 (C) の存在下に水性媒体中で乳化重合することによって得られる。

## 【0030】

その他の単量体 (B) としては、従来公知であるアクリル酸、メタクリル酸あるいはそれらのアルキルエステル又は誘導体及びまたはビニル系単量体の中の1種又は2種以上から選択することができる。より具体的には、その他の単量体 (B) として以下に例示され

る。

【0031】

エチレン系不飽和カルボン酸としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸などを例としてあげることができる。

【0032】

芳香族ビニル化合物としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエンなどを例としてあげることができる。

【0033】

エチレン系不飽和カルボン酸アルキルアミドとしては、アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミド、アミノアルキルアミド、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどを例としてあげることができる。エチレン系不飽和カルボン酸アミノアルキルエステルとしては、アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどを例としてあげることができる。

【0034】

シアン化ビニル系単量体としては、(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロルアクリロニトリルなどを例としてあげることができる。不飽和脂肪族グリシジルエステルとしては、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルビニルエーテル、グリシジル(メタ)アリルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アリルエーテルなどを例としてあげることができる。

【0035】

水酸基含有カルボン酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチルなどを例としてあげることができる。

【0036】

カルボン酸ビニルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アルキル酸アルキレングリコール、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボニルなどを例としてあげることができる。

【0037】

これらラジカル重合性不飽和単量体(B)は物性を損なわない範囲において一種以上多種を任意に用いてもよい。

【0038】

単量体(A)は、重合に供する単量体の合計、即ち単量体(A)及び単量体(B)の合計100重量部中に1~50重量%であることが、塗膜の温水下における機械物性の点で好ましく、5~15重量%であることがより好ましい。

【0039】

また、単量体(A)及び単量体(B)の共重合によって形成される共重合体(E)のガラス転移温度(以下、T<sub>g</sub>ともいう)は、50~80℃が好ましい。T<sub>g</sub>が50℃より低い場合、室温における機械物性が低下する傾向にある。またT<sub>g</sub>が80℃を超える場合、除光性および被膜が脆弱となる傾向がある。T<sub>g</sub>が50~80℃の範囲にあると、ネイルエナメルとして使用した場合の除光性および室温下の機械物性および温水下の機械物性に起因する化粧持ちがさらに向上するので好ましい。

【0040】



なお、本発明における共重合体(E)のガラス転移温度 $T_g$ は下記の式により算出されるものとする。

【0041】

$1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_n/T_{gn})$  ただし、  
 $W_1$ :モノマー1の重量%、 $T_{g1}$ :モノマー1のホモポリマーのガラス転移温度 $T_g$  (°K)

$W_2$ :モノマー2の重量%、 $T_{g2}$ :モノマー2のホモポリマーのガラス転移温度 $T_g$  (°K)

$W_n$ :モノマーnの重量%、 $T_{gn}$ :モノマーnのホモポリマーのガラス転移温度 $T_g$  (°K)

尚、乳化重合の際に乳化剤(F)として、ラジカル重合性不飽和基を有するものを使用する場合には、単量体(A)の含有量及び共重合体(E)の $T_g$ の計算に際して、ラジカル重合性不飽和基を有する乳化剤は単量体(B)には含めないものとする。

【0042】

次に本発明の共重合体(E)の水性分散体を得る際に用いられる連鎖移動剤について説明する。連鎖移動剤は、分子量調節のために用いるものである。

【0043】

一般に、連鎖移動剤のうちメルカプト基(チオール基)を有する連鎖移動剤は、極めて不快な特有の臭気があり、化粧品のような用途には到底使い得ないものである。

【0044】

しかし、下記一般式(1)にて示されるメルカプトプロピオン酸誘導体(C)は、無臭であり、ネイルエナメルのような化粧品にも使用することができる。

【0045】

一般式(1)  $(HS-CH_2-CH_2-COO)_n-R$

但し、 $n=1$ の場合、Rは炭素数4以上のアルキル基もしくは炭素数4以上のアルコキシアルキル基を表し、 $n=2\sim4$ の場合、Rはn価の有機残基を表す。

【0046】

なお、臭気が気にならない範囲で、メルカプトプロピオン酸誘導体(C)以外の連鎖移動剤を極少量使用することも考えられる。

【0047】

しかし、実用上の臭気のレベルを考慮すると、他の連鎖移動剤では分子量調整に効果を発現する程添加することができない。他方、除光性と機械物性をバランス良く向上させ得る程度の分子量に調節しようとする、他の連鎖移動剤を不快感が感じられる程添加しなければならない。

【0048】

本発明においては、上記単量体(A)及び単量体(B)の合計100重量部に対して、メルカプトプロピオン酸誘導体(C)を0.1~10.0重量部、好ましくは0.5~5.0重量部用いる。メルカプトプロピオン酸誘導体(C)が、0.1重量部未満だと共重合体(E)の重量平均分子量が40000を超えてしまい、皮膜の除光性が著しく悪くなってしまう。一方、メルカプトプロピオン酸誘導体(C)が10.0重量部よりも多いと、共重合体(E)の重量平均分子量が10000未満になり、単量体(A)を必須成分として用いたとしても、皮膜の機械物性が極端に低下することから、得られる共重合体をネイルエナメルには使用し得ない。

【0049】

得られる共重合体(E)の重量平均分子量は、除光性と室温および温水下での機械物性を考慮すると、10000~40000、好ましくは15000~25000である。

【0050】

ところで、水性に限らずネイルエナメルには、着色用の顔料等が含有され、皮膜としての発色状態が鮮明であることが要求される。しかも、爪に塗布する前の色味や質感と、乾燥後の皮膜の色味や質感とに差異のないことが外観再現性として要求される。

## 【0051】

単量体100重量部に対して、メルカプトプロピオン酸誘導体(C)を0.1~10重量部用いることによって、共重合体(E)の分子量を調節し、除光性と機械物性とのバランスをとることができるようになっただけでなく、塗布前後での色味に対する影響がほとんどなく、外観再現性に優れるネイルエナメルを提供することができるようになった。

## 【0052】

ネイルエナメルとしての外観再現性は、共重合体(E)の水性分散体の透明性が大きく関与し、水性分散体の透明性は共重合体(E)の分散状態が大きく関与する。即ち、共重合体(E)の体積平均粒子径は30~100nmであることが好ましく、40~90nmであることがより好ましい。また、200nmを超えるような粗大粒子が多く含有されるようになると透明性が著しく損なわれるので、200nmを超える粗大粒子は多くとも5体積%以下であることが好ましい。

## 【0053】

体積平均粒子径が100nmより大きいと、ネイルエナメルとして高度の外観再現性を求められる場合には、その再現性が若干低下する場合があるが、求められる外観再現性の程度によっては使用することも当然可能である。

## 【0054】

また、体積平均粒子径が30nmより小さい場合は、分散体自体の粘度が上昇して、ネイルエナメルとしての保存安定性や使用の際の塗布しやすさに影響を与える場合がある。

## 【0055】

本発明において用いられるメルカプトプロピオン酸誘導体(C)のうち、 $n=1$ のものとしては、例えば、メルカプトプロピオン酸オクチル、 $n$ -ブチル-3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸トリデシル等のメルカプトプロピオン酸アルキルや、メルカプトプロピオン酸メトキシブチル等のメルカプトプロピオン酸アルコキシアルキルが挙げられる。メルカプトプロピオン酸アルキルのアルキル基としては、直鎖型でも分岐型でもいずれでもよい。好ましいメルカプトプロピオン酸誘導体(C)としては、例えば、メルカプトプロピオン酸オクチルが挙げられ、メルカプトプロピオン酸- $n$ -オクチルでもメルカプトプロピオン酸-2-エチルヘキシルのいずれでも良く、両者を併用してもよい。

## 【0056】

$n=2\sim4$ のものとしては、例えば、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トチメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリス( $\beta$ -メルカプトプロピオネート)等が挙げられる。

## 【0057】

本発明においては、これら公知のものを1種以上もしくは多種を混合して使用することができる。これら誘導体(C)の中でも、特にメルカプトプロピオン酸オクチルの存在下に上記単量体(A)を必須とする単量体を重合せしめた場合、ネイルエナメルとして使用する場合に問題となる臭気もなく、かつ分子量を好適に調製した共重合体(E)の水性分散体を提供することが可能となる。さらにはネイルエナメルとして使用する場合に外観に大きく影響を与える、共重合体(E)の分散粒子径を、結果として好適な範囲に調製することができるために特に好ましい。

## 【0058】

本発明の共重合体(E)の水性分散体は、従来既知の重合方法により合成され、特に乳化重合方法により合成した場合は、得られる共重合体(E)の分散粒径、分子量調製等が容易であるために特に好ましい。

## 【0059】

本発明において乳化重合の際に用いられる乳化剤(F)としては、ラジカル重合可能な基を構造中に有する反応性乳化剤、およびまたは非反応性乳化剤など、従来公知のものを任意に使用することができる。

## 【0060】

ラジカル重合可能な基を構造中に有する反応性乳化剤はさらに大別して、アニオン系、非イオン系のノニオン系のものが例示できる。特にラジカル重合性不飽和基を1個以上有するアニオン系反応性乳化剤を単独で用いると、共重合体(E)の分散粒子径が微細となるとともに粒度分布が狭くなることから、ネイルエナメルとして使用した際に外観再現性をより飛躍的に向上するために好ましい。このラジカル重合性不飽和基を1個以上有するアニオン系反応性乳化剤は、1種を単独で使用しても、複数種を混合して用いても良い。

## 【0061】

アニオン系反応性乳化剤の一例として、以下にその具体例を例示するが、本願発明において使用可能とする乳化剤は、以下に記載するもののみを限定するものではない。

## 【0062】

アルキルエーテル系(市販品としては、例えば第一工業製薬株式会社製アクアロンKH-05, KH-10, KH-20, 旭電化工業株式会社製アデカリアソープSR-10N, SR-20N, 花王株式会社製ラテムルPD-104等)やスルフォコハク酸エステル系(市販品としては、例えば花王株式会社製ラテムルS-120, S-120A, S-180P, S-180A, 三洋化成株式会社製エレミノールJS-2等)がある。

## 【0063】

アルキルフェニルエーテル系もしくはアルキルフェニルエステル系(市販品としては、例えば第一工業製薬株式会社製アクアロンH-2855A, H-3855B, H-3855C, H-3856, HS-05, HS-10, HS-20, HS-30, 旭電化工業株式会社製アデカリアソープSDX-222, SDX-223, SDX-232, SDX-233, SDX-259, SE-10N, SE-20N, SE-等)がある。

## 【0064】

(メタ)アクリレート硫酸エステル系(市販品としては、例えば日本乳化剤株式会社製アントックスMS-60, MS-2N, 三洋化成工業株式会社製エレミノールRS-30等)やリン酸エステル系(市販品としては、例えば第一工業製薬株式会社製H-3330PL, 旭電化工業株式会社製アデカリアソープPP-70等)がある。

## 【0065】

本発明の共重合体(E)の水性分散体を乳化重合により作成する場合においては、必要に応じて前記したアニオン系反応性乳化剤と共に、若しくは単独でノニオン型反応性乳化剤を使用することができる。

## 【0066】

本発明で用いることのできるノニオン系反応性乳化剤としては、例えばアルキルエーテル系(市販品としては、旭電化工業株式会社製アデカリアソープER-10, ER-20, ER-30, ER-40, 花王株式会社製ラテムルPD-420, PD-430, PD-450等)がある。

## 【0067】

アルキルフェニルエーテル系もしくはアルキルフェニルエステル系(市販品としては、例えば第一工業製薬株式会社製アクアロンRN-10, RN-20, RN-30, RN-50, 旭電化工業株式会社製アデカリアソープNE-10, NE-20, NE-30, NE-40等)がある。

## 【0068】

(メタ)アクリレート硫酸エステル系(市販品としては、例えば日本乳化剤株式会社製RMA-564, RMA-568, RMA-1114等)がある。

## 【0069】

本発明の共重合体(E)の水性分散体を乳化重合により得るに際しては、得られる水性分散体の性能に悪影響を及ぼさない範囲において、前記したラジカル重合可能な基を有する反応性乳化剤とともに、必要に応じ非反応性乳化剤を併用することができる。

## 【0070】

非反応性乳化剤は、非反応性アニオン系及び／又はノニオン系乳化剤に大別することが

できる。

【0071】

非反応性ノニオン系乳化剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレエート等のソルビタン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート等のポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル類、オレイン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド等のグリセリン高級脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン・ブロックコポリマー等を例示することができる。または、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテルなどが挙げられる。

【0072】

また非反応性アニオン系乳化剤の例としては、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム等のアルキル硫酸エステル塩類、ポリエキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸エステル塩類、モノオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸ナトリウム等のアルキルスルホコハク酸エステル塩及びその誘導体類等を例示することができる。または、ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル硫酸エステル塩類が挙げられる。

【0073】

本発明において用いられる乳化剤（F）の使用量は、必ずしも限定されるものではなく、共重合体（E）が最終的に水性ネイルエナメルとして使用される際に求められる物性に従って適宜選択できる。例えば、重合に供される単量体（A）及び（B）の合計100重量部に対して、乳化剤（F）は通常0.1～30重量部であることが好ましく、0.3～20重量部であることがより好ましく、0.5～10重量部の範囲内であることがさらに好ましい。

【0074】

本発明の共重合体（E）の乳化重合に際しては、得られる共重合体（E）の水性分散体の性能に悪影響を及ぼさない範囲において、水性媒体に対する親和性を増すために、水溶性保護コロイドを併用することもできる。

【0075】

上記の水溶性保護コロイドとしては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール類；例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース塩等のセルロース誘導体；及びグアガムなどの天然多糖類；などが挙げられ、これらは、単独でも複数種併用の態様でも利用できる。

【0076】

水溶性保護コロイドの使用量としては、全ラジカル重合性不飽和単量体の合計100重量部当たり0.1～5重量部程度であり、さらに好ましくは0.5重量部～2重量部である。

【0077】

本発明の共重合体（E）の乳化重合に際して用いられる水性媒体としては、水が挙げられ、親水性の有機溶剤も本発明の目的を損なわない範囲で利用することができる。

【0078】

本発明の共重合体（E）の水性分散体を得るに際して用いられる重合開始剤としては、油溶性及び水溶性重合開始剤が挙げられるが、ラジカル重合を開始する能力を有するもの

であれば特に制限はない。

【0079】

油溶性重合開始剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、tert-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス-シクロヘキサノ-1-カルボニトリル等のアゾビス化合物等を挙げることができる。これらは1種類又は2種類以上を混合して使用することができる。これら重合開始剤は、全ラジカル重合性不飽和単量体100重量部に対して、0.1~10.0重量部程度の量を用いるのが好ましい。

【0080】

本発明においては水溶性重合開始剤を使用することが好ましく、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなど、従来既知のものを好適に使用することができる。また乳化重合を行うに際して、所望により重合開始剤とともに還元剤を併用することができる。これにより、乳化重合速度を促進したり、低温における乳化重合をしたりすることが容易になる。このような還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、酒石酸、クエン酸、ブドウ糖、ホルムアルデヒドスルホキシラートなどの金属塩等の還元性有機化合物、チオ硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム等の還元性無機化合物、塩化第一鉄、ロンガリット、二酸化チオ尿素などを例示できる。これら還元剤は、全ラジカル重合性不飽和単量体100重量部に対して、0.05~5.0重量部程度の量を用いるのが好ましい。

【0081】

なお前記した重合開始剤によらずとも、光化学反応や、放射線照射等によっても重合を行うことができる。

【0082】

重合温度は各重合開始剤の重合開始温度以上とする。例えば、過酸化物系重合開始剤では、通常70℃程度とすればよい。重合時間は特に制限されないが、通常2~24時間である。

【0083】

次に本発明の水性ネイルエナメル組成物について説明する。

【0084】

本発明の水性ネイルエナメル組成物は、上記した共重合体(E)を10~60重量%含有することが好ましく、20~50重量%含有することがより好ましい。即ち、好ましくは、水性樹脂分散体(E)の水性分散体に種々の添加剤を配合して、共重合体(E)が固形分換算で10~60重量%となるようにする。

【0085】

本発明の水性ネイルエナメル組成物は、ネイルエナメルトップコート、ネイルエナメルベースコートなど、一連のネイルエナメル用途に好適に用いることが可能である。

【0086】

本発明の水性ネイルエナメル組成物には、架橋剤、成膜助剤、可塑剤、着色剤(顔料、染料、色素)等の従来からネイルエナメルに使用されてきた各種配合剤が添加される。

【0087】

さらに本発明の水性ネイルエナメル組成物には必要に応じて、顔料分散用の乳化剤、高分子分散剤、前述した以外の成膜助剤、前記以外の樹脂分散体、樹脂、粘度調製剤(ゲル化剤)、水溶性高分子、防腐剤、消泡剤、酸化防止剤、香料、紫外線吸収剤、美容成分、増粘剤、水平化剤、湿潤剤、分散剤、保存料、UVスクリーン剤、保湿剤、香料、中和剤、安定剤等を適宜配合することができる。

【0088】

本発明の水性ネイルエナメル組成物に配合される架橋剤としては、炭素数1～14のアルコキシシラン基含有化合物が挙げられる。本発明の水性ネイルエナメル組成物は、上記アルコキシシラン基含有化合物を含有しない場合においても優れた性質を有しているが、上記アルコキシシラン基含有化合物を含むと、得られる皮膜に優れた耐水性、光沢保持性、耐温度変化性などをさらに付与することができる。

#### 【0089】

上記アルコキシシラン基含有化合物は、炭素数1～14のアルコキシ基を有するアルコキシシラン基を含有する化合物であれば特に限定されず、上記炭素数1～14のアルコキシ基は直鎖状又は分枝状であってもよい。また、上記アルコキシ基は上記アルコキシシラン基を構成する珪素原子に1～4個結合していてもよい。

#### 【0090】

上記アルコキシシラン基含有化合物としては特に限定されず、例えば、テトラメトキシシラン、トリメトキシメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、テトラエトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、エトキシトリエチルシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン等を挙げることができる。これらは1種類又は2種類以上を混合して使用することができる。これらのうち、テトラメトキシシラン、トリメトキシメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

#### 【0091】

上記アルコキシシラン基含有化合物は、本発明のネイルエナメル100重量部中に0.1～10重量%含有することができる。上記アルコキシシラン基含有化合物が0.1重量%未満であると、シロキサン結合に基づく架橋ないし高分子量化が不充分となって添加効果に乏しく、10重量%を超えると重合時の安定性が困難となる。好ましくは、0.5～8重量%であり、より好ましくは1～7重量%である。

#### 【0092】

本発明の水性ネイルエナメル組成物中に配合される成膜助剤は、塗膜の形成を助け、塗膜が形成された後においては比較的速やかに蒸発揮散して塗膜の強度を向上させる一時的な可塑化機能を担うものであり、沸点が110～200℃の溶媒が好適に用いられる。

#### 【0093】

具体的には、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールメチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、カルビトール、ブチルカルビトール、ジブチルカルビトール、ベンジルアルコール等が挙げられる。中でも、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルは少量で高い成膜助剤効果を有するため、乾燥速度、耐水性といった製品機能への影響が少ないので特に好ましい。これら成膜助剤は、水性ネイルエナメル100重量部中に0.5～15重量%含まれることが望ましい。

#### 【0094】

本発明の水性ネイルエナメル組成物中には、成膜性、除光性、塗膜の機械物性を向上する目的で、従来既知の可塑剤を配合することができる。

## 【0095】

該可塑剤としてはアジピン酸ジイソブチル、tert-ブチル酸と2,2,4-トリメチルペンタン-1,3-ジオールのエステル、アジピン酸ジエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチオール、フタル酸ブチル-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジイソプロピル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸エチル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ジプロピレングリコール-n-ブチルエーテルおよびそれら混合物の中から選択することができる。

## 【0096】

また、これらの可塑剤は、好ましくは常圧で測定した沸点が285℃以下、好ましくは270℃以下、さらに好ましくは250℃である。

## 【0097】

なお、本発明においては、沸点の値は、測定誤差等も考慮すると±2℃の範囲を有する。

## 【0098】

以下、実施例によって本願発明の効果をさらに詳細に説明するが、本願発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0099】

実施例1～9、比較例1～6で共重合体の水性分散体を得、次いで得られた各水性分散体を用い、ネイルエナメルを調製し、下記評価項目の試験を行った。その結果を表に示す。

## 【実施例1】

## 【0100】

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水265.0部とアニオン系反応性乳化剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬社製）5.9重量部とを仕込んだ。

## 【0101】

次に、単量体(A)としてtert-ブチルメタクリレート39.3重量部、その他のラジカル重合性不飽和単量体(B)としてメチルメタクリレート235.6重量部、スチレン39.3重量部、アクリル酸3.9重量部、2-エチルヘキシルアクリレート70.7重量部及び2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.9部、連鎖移動剤としてメルカプトプロピオン酸誘導体(C)である2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート7.8重量部、イオン交換水263.7部、及びアニオン系反応性乳化剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬社製）5.9重量部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの5%をさらに反応容器に加えた。

## 【0102】

内温を60℃に昇温し十分に窒素置換した後、水溶性重合開始剤として過硫酸カリウムの5%水溶液6.0部と還元剤としてメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液14.7重量部を添加し重合を開始した。

## 【0103】

反応系内を70℃で5分間保持した後、内温を70℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの5%水溶液9.8部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液24.6重量部を3時間かけて滴下し、更に3時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液のpHは3.0に保った。反応終了後、温度を30℃まで冷却し、25%アンモニア水を3.9重量部添加して、pHを8.5とし、不揮発分濃度40.5%の水性分散体を得た。

## 【0104】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は20,000であった。水性分散体中の共重合体は、濾過により取り出し乾燥させテトラヒドロフランに溶解させ測定した。

## 【0105】

また、得られた水性分散体中の共重合体のガラス転移温度（計算値）は60℃であった。

#### 【0106】

得られた水性分散体の分散粒子の平均粒子径は60nmであった。平均粒子径は、動的光散乱式粒径分布測定装置により測定した。

#### 【0107】

次に、顔料分散ペーストを調整した。顔料分散ペーストは、アクリル系高分子共重合体（高分子分散体、商品名“ジョンクリルJ-68”ジョンソンポリマー（株）社製、スチレン-アクリル酸系、重量平均分子量10000、不揮発分100%）2.0重量部、イオン交換水77.5重量部、25%アンモニア水（中和剤）0.5重量%を混合攪拌し、得られた水溶液に、酸化チタン（顔料）20.0重量部を加え、粗分散を行った後、ガラスビーズ（直径0.5mm）を100部添加し、ビーズミル分散器を用いて1時間湿式粉碎処理及び分散処理を行った。この分散液を5μmのメンブレンフィルタで粗大粒子及び塵を除去して顔料ペーストを得た。

#### 【0108】

得られた顔料分散ペースト3部、得られた水性分散体87.5部、可塑剤としてセバシン酸ジエチル3部及びプロピレングリコールモノブチルエーテル6部、マイカ2部を混合して、水性ネイルエナメルを調製し、後述する方法及び基準に従って基本物性及び実用物性を評価した。

#### 【実施例2】

#### 【0109】

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水265.0部と反応性乳化剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬社製）5.9重量部とを仕込んだ。

#### 【0110】

次に、tert-ブチルメタクリレート39.3重量部、メチルメタクリレート235.6重量部、スチレン39.3重量部、アクリル酸3.9重量部、2-エチルヘキシルアクリレート70.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.9部、連鎖移動剤としてメルカプトプロピオン酸誘導体（C）であるメルカプトプロピオン酸メトキシブチル5.0重量部、イオン交換水263.7部及び反応性乳化剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬社製）5.9重量部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの5%を反応容器にさらに加えた。

#### 【0111】

内温を60℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液6.0部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液14.7重量部を添加し重合を開始した。

#### 【0112】

反応系内を70℃で5分間保持した後、内温を70℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの5%水溶液9.8部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液24.6重量部を3時間かけて滴下し、更に3時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液のpHは3.0に保った。反応終了後、温度を30℃まで冷却し、25%アンモニア水を3.9重量部添加して、pHを8.5とし、不揮発分濃度40.1%の水性分散体を得た。

#### 【0113】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は30,000であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度（計算値）は60℃であった。得られた水性分散体の分散粒子の平均粒子径は110nmであった。

#### 【0114】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

#### 【実施例3】



## 【0115】

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水265.0部と反応性乳化剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬社製）5.9重量部とを仕込んだ。

## 【0116】

次に、tert-ブチルメタクリレート39.3重量部、メチルメタクリレート196.3重量部、スチレン39.3重量部、アクリル酸3.9重量部、2-エチルヘキシルアクリレート110.0重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.9部、2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート7.8重量部、イオン交換水263.7部及び反応性乳化剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬社製）5.9重量部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの5%を反応容器にさらに加えた。

## 【0117】

内温を60℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液6.0部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液14.7重量部を添加し重合を開始した。

## 【0118】

反応系内を70℃で5分間保持した後、内温を70℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの5%水溶液9.8部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液24.6重量部を3時間かけて滴下し、更に3時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液のpHは3.0に保った。反応終了後、温度を30℃まで冷却し、25%アンモニア水を3.9重量部添加して、pHを8.5とし、不揮発分濃度40.4%の水性分散体を得た。

## 【0119】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は23,000であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度（計算値）は40℃であった。水性分散体中の分散粒子の平均粒子径は70nmであった。

## 【0120】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

## 【実施例4】

## 【0121】

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水265.0部と反応性乳化剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬社製）3.0重量部とノニオン系反応性乳化剤としてアデカリアソープER-20（旭電化工業製）2.9重量部とを仕込んだ。

## 【0122】

次に、tert-ブチルメタクリレート39.3重量部、メチルメタクリレート235.6重量部、スチレン39.3重量部、アクリル酸3.9重量部、2-エチルヘキシルアクリレート70.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.9部、2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート7.8重量部、イオン交換水263.7部、反応性乳化剤としてアクアロンKH-10（第一工業製薬社製）3.0重量部、及び反応性乳化剤としてアデカリアソープER-20（旭電化工業製）2.9重量部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの5%を反応容器にさらに加えた。

## 【0123】

内温を60℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液6.0部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液14.7重量部を添加し重合を開始した。

## 【0124】

反応系内を70℃で5分間保持した後、内温を70℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの5%水溶液9.8部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液24.6重量部を3時間かけて滴下し、更に3時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液のpHは3.0に保った。反応終了後、温度を30℃まで冷却し、25%アンモニア水

を 3.9 重量部添加して、pH を 8.5 とし、不揮発分濃度 40.6 % の水性分散体を得た。

【0125】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は 20,000 であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度（計算値）は 55℃ であった。水性分散体中の分散粒子の平均粒子径は 70 nm であった。

【0126】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

【実施例 5】

【0127】

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水 265.0 部と反応性乳化剤としてアクアロン KH-10（第一工業製薬社製）5.9 重量部とを仕込んだ。

【0128】

次に、tert-ブチルメタクリレート 117.8 重量部、メチルメタクリレート 164.9 重量部、スチレン 39.3 重量部、アクリル酸 3.9 重量部、2-エチルヘキシルアクリレート 62.8 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3.9 部、2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート 7.8 重量部、イオン交換水 263.7 部及び反応性乳化剤としてアクアロン KH-10（第一工業製薬社製）5.9 重量部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの 5 % を反応容器にさらに加えた。

【0129】

内温を 60℃ に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの 5 % 水溶液 6.0 部とメタ重亜硫酸ナトリウムの 1 % 水溶液 14.7 重量部を添加し重合を開始した。

【0130】

反応系内を 70℃ で 5 分間保持した後、内温を 70℃ に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの 5 % 水溶液 9.8 部とメタ重亜硫酸ナトリウムの 1 % 水溶液 24.6 重量部を 3 時間かけて滴下し、更に 3 時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液の pH は 3.0 に保った。反応終了後、温度を 30℃ まで冷却し、25 % アンモニア水を 3.9 重量部添加して、pH を 8.5 とし、不揮発分濃度 40.5 % の水性分散体を得た。

【0131】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は 20,000 であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度（計算値）は 65℃ であった。水性分散体中の分散粒子の平均粒子径は 60 nm であった。

【0132】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

【実施例 6】

【0133】

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水 265.0 部と反応性乳化剤としてアクアロン KH-10（第一工業製薬社製）5.9 重量部とを仕込んだ。

【0134】

次に、単量体（A）として tert-ブチルメタクリレート 19.7 重量部及びシクロヘキシルメタクリレート 19.6 重量部、メチルメタクリレート 238.4 重量部、スチレン 39.3 重量部、アクリル酸 3.9 重量部、2-エチルヘキシルアクリレート 67.9 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3.9 部、2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート 7.8 重量部、イオン交換水 263.7 部及び反応性乳化剤としてアクアロン KH-10（第一工業製薬社製）5.9 重量部をあらかじめ混合しておいた

プレエマルジョンのうちの5%を反応容器にさらに加えた。

【0135】

内温を60℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液6.0部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液14.7重量部を添加し重合を開始した。

【0136】

反応系内を70℃で5分間保持した後、内温を70℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの5%水溶液9.8部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液24.6重量部を3時間かけて滴下し、更に3時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液のpHは3.0に保った。反応終了後、温度を30℃まで冷却し、25%アンモニア水を3.9重量部添加して、pHを8.5とし、不揮発分濃度40.5%の水性分散体を得た。

【0137】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は20,000であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度(計算値)は60℃であった。水性分散体中の分散粒子の平均粒子径は60nmであった。

【0138】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

【実施例7】

【0139】

tert-ブチルメタクリレート39.3重量部をベンジルメタクリレート39.3重量部に、メチルメタクリレート235.6重量部を244.3重量部に、2-エチルヘキシルアクリレート70.7重量部を62.0重量部に変更した以外は、実施例1と同様に水性分散体を得て、測定及び評価を行った。

【実施例8】

【0140】

tert-ブチルメタアクリレート39.3重量部をシクロヘキシルメタクリレート39.3重量部に、メチルメタクリレート235.6重量部を242.3重量部に、2-エチルヘキシルアクリレート70.7重量部を64.0重量部に変更した以外は、実施例1と同様に水性分散体を得て、測定及び評価を行った。

【実施例9】

【0141】

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水276.7部と反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部とを仕込んだ。

【0142】

次に、tert-ブチルメタクリレート39.3重量部、メチルメタクリレート235.6重量部、スチレン39.3重量部、アクリル酸3.9重量部、2-エチルヘキシルアクリレート70.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.9部、連鎖移動剤としてメルカプトプロピオン酸誘導体(C)である2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート7.8重量部、イオン交換水283.4部及び反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの5%を反応容器にさらに加えた。

【0143】

内温を70℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液9.0部を添加し重合を開始した。

【0144】

反応系内を80℃で5分間保持した後、内温を80℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの5%水溶液14.7部とを3時間かけて滴下し、更に3時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液のpHは3.0に保った。反応終了後、温度を3

0℃まで冷却し、25%アンモニア水を3.9重量部添加して、pHを8.5とし、不揮発分濃度40.2%の水性分散体を得た。

【0145】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は20,000であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度(計算値)は60℃であった。得られた水性分散体の分散粒子の平均粒子径は60nmであった。

【0146】

以下、実施例1と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

【0147】

(比較例1)

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水260.0部と反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部とを仕込んだ。

【0148】

次に、tert-ブチルメタクリレート39.3重量部、メチルメタクリレート235.6重量部、スチレン39.3重量部、アクリル酸3.9重量部、2-エチルヘキシルアクリレート70.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.9部、イオン交換水258.7部、及び反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの5%を反応容器にさらに加えた。

【0149】

内温を60℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液6.0部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液14.7重量部を添加し重合を開始した。反応系内を70℃で5分間保持した後、内温を70℃に保ちながらプレエマルジョンの残り過硫酸カリウムの5%水溶液9.8部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液24.6重量部を3時間かけて滴下し、更に3時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液のpHは3.0に保った。反応終了後、温度を30℃まで冷却し、25%アンモニア水を3.9重量部添加して、pHを8.5とし、不揮発分濃度40.6%の水性分散体を得た。

【0150】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィは測定溶媒のテトラヒドロフランに溶解しなかったため測定不可能であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度(計算値)は60℃であった。水性分散体中の分散粒子の平均粒子径は60nmであった。

【0151】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

【0152】

(比較例2)

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、

イオン交換水269.0部と反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部を仕込んだ。

【0153】

次に、tert-ブチルメタクリレート39.3重量部、メチルメタクリレート235.6重量部、スチレン39.3重量部、アクリル酸3.9重量部、2-エチルヘキシルアクリレート70.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.9部、2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート12.0重量部、イオン交換水267.2部及び反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの5%を反応容器にさらに加えた。

【0154】

内温を60℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液6.0部と

メタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液14.7重量部を添加し重合を開始した。

【0155】

反応系内を70℃で5分間保持した後、内温を70℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの5%水溶液9.8部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液24.6重量部を3時間かけて滴下し、更に3時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液のpHは3.0に保った。反応終了後、温度を30℃まで冷却し、25%アンモニア水を3.9重量部添加して、pHを8.5とし、不揮発分濃度40.0%の水性分散体を得た。

【0156】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は5,000であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度(計算値)は60℃であった。水性分散体中の分散粒子の平均粒子径は90nmであった。

【0157】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

【0158】

(比較例3)

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水265.0部と反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部を仕込んだ。

【0159】

次に、tert-ブチルメタクリレート39.3重量部、メチルメタクリレート235.6重量部、スチレン39.3重量部、アクリル酸3.9重量部、2-エチルヘキシルアクリレート70.7重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.9部、メルカプトプロピオン酸誘導体(C)としてドデシルメルカプタン5.0重量部、イオン交換水263.7部及び反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部をあらかじめ混合したプレエマルジョンのうちの5%を反応容器にさらに加えた。

【0160】

内温を60℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液6.0部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液14.7重量部を添加し重合を開始した。

【0161】

反応系内を70℃で5分間保持した後、内温を70℃に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの5%水溶液9.8部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液24.6重量部を3時間かけて滴下し、更に3時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液のpHは3.0に保った。反応終了後、温度を30℃まで冷却し、25%アンモニア水を3.9重量部添加して、pHを8.5とし、不揮発分濃度40.5%の水性分散体を得た。

【0162】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は20,000であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度(計算値)は60℃であった。水性分散体中の分散粒子の平均粒子径は70nmであった。

【0163】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

【0164】

(比較例4)

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水265.0部と反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部とを仕込んだ。

【0165】

次に、tert-ブチルメタクリレート 39.3 重量部、メチルメタクリレート 235.6 重量部、スチレン 39.3 重量部、アクリル酸 3.9 重量部、2-エチルヘキシルアクリレート 70.7 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3.9 部、ドデシルメルカプタン 0.2 重量部、イオン交換水 263.7 部及び反応性乳化剤としてアクアロン KH-10（第一工業製薬社製）5.9 重量部をあらかじめ混合したプレエマルジョンのうちの 5% を反応容器にさらに加えた。

【0166】

内温を 60℃ に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの 5% 水溶液 6.0 部とメタ重亜硫酸ナトリウムの 1% 水溶液 14.7 重量部を添加し重合を開始した。

【0167】

反応系内を 70℃ で 5 分間保持した後、内温を 70℃ に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの 5% 水溶液 9.8 部とメタ重亜硫酸ナトリウムの 1% 水溶液 24.6 重量部を 3 時間かけて滴下し、更に 3 時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液の pH は 3.0 に保った。反応終了後、温度を 30℃ まで冷却し、25% アンモニア水を 3.9 重量部添加して、pH を 8.5 とし、不揮発分濃度 40.5% の水性分散体を得た。

【0168】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は 70,000 であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度（計算値）は 60℃ であった。水性分散体中の分散粒子の平均粒子径は 70 nm であった。

【0169】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

【0170】

（比較例 5）

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水 265.0 部と反応性乳化剤としてアクアロン KH-10（第一工業製薬社製）5.9 重量部を仕込んだ。

【0171】

次に、メチルメタクリレート 274.9 重量部、スチレン 39.3 重量部、アクリル酸 3.9 重量部、2-エチルヘキシルアクリレート 70.7 重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 3.9 部、2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート 7.8 重量部、イオン交換水 263.7 部及び反応性乳化剤としてアクアロン KH-10（第一工業製薬社製）5.9 重量部をあらかじめ混合したプレエマルジョンのうちの 5% を反応容器にさらに加えた。

【0172】

内温を 60℃ に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの 5% 水溶液 6.0 部とメタ重亜硫酸ナトリウムの 1% 水溶液 14.7 重量部を添加し重合を開始した。反応系内を 70℃ で 5 分間保持した後、内温を 70℃ に保ちながらプレエマルジョンの残りと過硫酸カリウムの 5% 水溶液 9.8 部とメタ重亜硫酸ナトリウムの 1% 水溶液 24.6 重量部を 3 時間かけて滴下し、更に 3 時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液の pH は 3.0 に保った。反応終了後、温度を 30℃ まで冷却し、25% アンモニア水を 3.9 重量部添加して、pH を 8.5 とし、不揮発分濃度 40.5% の水性分散体を得た。

【0173】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は 20,000 であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度（計算値）は 60℃ であった。水性分散体中の分散粒子の平均粒子径は 70 nm であった。

【0174】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

## 【0175】

(比較例6)

攪拌器、温度計、滴下ロート、還流器を備えた反応容器に、イオン交換水265.0部と反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部とを仕込んだ。

## 【0176】

次に、n-ブチルメタクリレート39.3重量部、メチルメタクリレート251.3重量部、スチレン39.3重量部、アクリル酸3.9重量部、2-エチルヘキシルアクリレート55.0重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート3.9部、2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート7.8重量部、イオン交換水263.7部と反応性乳化剤としてアクアロンKH-10(第一工業製薬社製)5.9重量部をあらかじめ混合しておいたプレエマルジョンのうちの5%を反応容器にさらに加えた。

## 【0177】

内温を60℃に昇温し十分に窒素置換した後、過硫酸カリウムの5%水溶液6.0部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液14.7重量部を添加し重合を開始した。

## 【0178】

反応系内を70℃で5分間保持した後、内温を70℃に保ちながらプレエマルジョンの残り過硫酸カリウムの5%水溶液9.8部とメタ重亜硫酸ナトリウムの1%水溶液24.6重量部を3時間かけて滴下し、更に3時間攪拌を継続した。なお乳化重合中重合反応液のpHは3.0に保った。反応終了後、温度を30℃まで冷却し、25%アンモニア水を3.9重量部添加して、pHを8.5とし、不揮発分濃度40.4%の水性分散体を得た。

## 【0179】

得られた水性分散体中の共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算の重量平均分子量は20,000であった。なお、水性分散体中の共重合体のガラス転移温度(計算値)は60℃であった。水性分散体中の分散粒子の平均粒子径は70nmであった。

## 【0180】

以下、実施例と同様にしてネイルエナメルを調製し、評価した。

## 【0181】

〔基本物性評価〕

成膜方法:各実施例及び比較例で調製した水性ネイルエナメルを乾燥膜厚で120μmになるように各基材に塗布し、25℃にて3日間乾燥して皮膜を形成した。評価は以下の方法によって行った。

## 【0182】

1. 除光性:ガラス板上に成膜させた各水性ネイルエナメル皮膜に対し、化粧用のコットンにアセトン60重量%、水40重量%の除光液を含ませ、塗膜をラビングして、塗膜の溶解するまでの往復回数にて下記5段階評価を行った。尚、市販される一般的な除光液はアセトンを約90重量%含有している。

5:非常によくおちる(3往復以下)

4:よくおちる(10往復未満)

3:おちる(15往復以上)

2:落ちにくい(25往復以上)

1:全く落ちない(50往復以上)

## 【0183】

2. 耐温水性:ガラス板上に各水性ネイルエナメルを成膜し、該ガラス板を40℃の温水に30分浸漬した後、試験板を温水から取り出して、塗膜の白化具合を目視にて評価した。

5:塗膜の白化なし

4:塗膜白化するが、経時で回復する(15分を要する)

- 3：塗膜白化するが、経時で回復する（30分を要する）
- 2：塗膜白化するが、経時で回復する（60分を要する）
- 1：塗膜白化し、経時で回復しない

## 【0184】

3. 屈曲性：厚さ500ミクロンのナイロン板に各水性ネイルエナメルを成膜させた後、ナイロン板を屈曲し、塗膜が割れるまでの日数を評価した。

- 5：14日以上皮膜割れなし
- 4：7日で皮膜割れる
- 3：5日で皮膜割れる
- 2：3日で皮膜割れる
- 1：1日で皮膜割れる

## 【0185】

4. 鉛筆硬度：ガラス板上に各水性ネイルエナメルを成膜し、25℃環境下において、鉛筆硬度を測定した。塗膜に傷が付かない最高硬度を示す。

## 【0186】

5. 湯中鉛筆硬度：ガラス板上に各水性ネイルエナメルを成膜し、40℃の湯中にパネルを15分間浸漬し、湯中での鉛筆硬度を測定した。塗膜に傷が付かない最高硬度を示す。

## 【0187】

## 〔実用性評価〕

各ネイルエナメルについて、専門パネラー20名による日常生活環境下での使用テストを行った。各パネラー各々通常使用する厚みにネイルエナメルを塗布し、3日間通常の日常生活を送った後、下記評価項目について5点満点で採点した。なお、結果はパネラー20名の採点値の平均値とした。

## 【0188】

## 1. 入浴時の温水下における被膜耐久性

試験期間中1日1回（計3回）の入浴を行い、試験開始直後の皮膜状態と試験終了時の皮膜状態とを比較し、その劣化状態を以下の基準で採点した。すなわち、目視により皮膜の劣化の程度を5段階で評価した。本評価は温水及び日常生活において想定される弱アルカリ性環境下での、皮膜の傷つき程度と剥離具合を総合的に評価するものである。

- 5：皮膜の劣化殆ど無し
- 4：皮膜の劣化が僅かに見られる
- 3：皮膜が少程度に劣化
- 2：皮膜が中程度に劣化
- 1：皮膜がかなり劣化

## 【0189】

2. 除光性：試験終了時に、化粧用のコットンにアセトン90重量%、水10重量%の除光液を含ませ、各パネラーが通常行う方法での皮膜の落ち具合を下記の基準で評価した。

- 5：非常によく落ちる
- 4：よく落ちる（実用上最低必要である基準）
- 3：落ちる
- 2：落ちにくい
- 1：全く落ちない

## 【0190】

## 3. 光沢保持性

試験開始直後の皮膜の光沢状態と試験終了時の状態とを比較し、その低下度合を目視にて5段階評価した。

- 5：光沢の低下殆ど無し
- 4：光沢が僅かに低下する
- 3：光沢が小程度に低下



2：光沢が中程度に低下

1：失沢

【0191】

4. 臭気：ネイルエナメル組成物の臭気を、ネイルエナメルを塗布する際に下記基準で5段階にて官能評価した。

5：悪臭気は全く感じられず

4：悪臭気を僅かに感じる（実用上最低必要である基準）

3：悪臭気を小程度に感じる

2：悪臭気を中程度に感じる

1：悪臭気を強く感じ、使用するに耐えない

【0192】

5. 外観再現性

塗布前のネイルエナメル色味の程度と塗布後の皮膜とした状態の色彩の差違を、目視にて5段階で再現性（%）を評価した。

5：殆ど差違なし

4：僅かに差違有り

3：小程度に差違あり

2：中程度に差違あり

1：大きく差違あり

【0193】

【表1】

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
単量体(A)		t-BMA	t-BMA	t-BMA	t-BMA	t-BMA	t-BMA	BzMA	CHMA	t-BMA
							CHMA			
連鎖移動剤*1		BMPA-2EH 2.0重量部	BMPA-MB 1.3重量部	BMPA-2EH 2.0重量部	BMPA-2EH 2.0重量部	BMPA-2EH 2.0重量部	BMPA-2EH 2.0重量部	BMPA-2EH 2.0重量部	BMPA-2EH 2.0重量部	BMPA-2EH 2.0重量部
		アクリロ KH-10	アクリロ KH-10	アクリロ KH-10	アクリロ KH-10	アクリロ KH-10	アクリロ KH-10	アクリロ KH-10	アクリロ KH-10	アクリロ KH-10
乳化剤	アニオン系反応性									
	ノニオン系反応性				アデカリアーブ ER-20					
T <sub>g</sub> (°C)		60	60	40	55	65	60	60	60	60
Mw		2万	3万	2万3000	2万	2万	2万	2万	2万	2万
平均粒子径(nm)		60	110	70	70	60	60	60	60	60
1	除光性	5	4	5	5	5	5	5	5	5
	耐温水性	5	5	4	5	4	5	5	5	5
	屈曲性	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	鉛筆硬度	3H	3H	2H	3H	3H	3H	3H	3H	3H
	湯中鉛筆硬度	F	F	HB	F	F	H	F	F	F
2	温水下での被膜耐久性	5	5	4	5	4	5	5	5	5
	除光性	5	4	5	5	5	5	5	5	5
	光沢保持性	5	5	4	5	4	5	5	5	5
	臭気	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	外観再現性	5	4	5	4	5	5	5	5	5

【表2】

表2

比較例1		比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
t-BMA		t-BMA	t-BMA	t-BMA		
単量体(A)						
連鎖移動剤*1		BMPA-2EH 3.1重量部	DDME 1.3重量部	DDME 0.05重量部	BMPA-2EH 2.0重量部	BMPA-2EH 2.0重量部
乳化剤	アニオン系反応性	アクリル KH-10	アクリル KH-10	アクリル KH-10	アクリル KH-10	アクリル KH-10
	ノニオン系反応性					
T <sub>g</sub> (°C)		60	60	60	60	60
M <sub>w</sub>		—	2万	7万	2万	2万
平均粒子径(nm)		60	70	70	70	70
試験項目	1 除光性	1	5	5	1	5
	2 耐温水性	5	3	5	5	2
	3 屈曲性	5	5	5	5	5
	4 鉛筆硬度	3H	HB	3H	3H	3H
	5 湯中鉛筆硬度	F	6B	F	F	4B
試験項目	1 入浴時の温水下における被膜耐久性	5	2	5	5	1
	2 除光性	1	5	5	1	5
	3 光沢保持性	5	2	5	5	1
	4 臭気	5	5	1	4	5
	5 外観再現性	5	5	3	3	5

\*1:全単量体を100重量部とした場合の連鎖移動剤量

t-BMA:tert-ブチルメタクリレート

BzMA:ベンジルメタクリレート

n-BMA:n-ブチルメタクリレート

CHMA:シクロヘキシルメタクリレート

BMPA-2EH：2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート

BMPA-MB：メルカプトプロピオン酸メトキシブチル

DDME：ドデシルメルカプタン

【0194】

実施例の評価結果より、一般式(1)にて示されるメルカプトプロピオン酸誘導体(C) 0.1～10.0重量部の存在下に、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート及びベンジル(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる単量体(A)及び前記単量体(A)以外のその他のラジカル重合性不飽和単量体(B)の合計100重量部を水性媒体中で重合してなる、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算での重量平均分子量が10,000以上40,000以下のネイルエナメル用共重合体(E)の水性分散体を含む水性ネイルエナメル組成物は、除光性およびその他の特性に優れたものであるといえる。

【0195】

一方、比較例の結果より、上記発明特定事項のいずれか1つでも欠くと、基本物性をはじめとして、除光性、臭気、外観再現性、光沢保持性、入浴時の温水下における皮膜耐久性等をバランス良くすべて満足することはできず、水性ネイルエナメルとしては実用上満足できるものではなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 除光性と機械物性とを高度に満足し得る水性ネイルエナメルを提供する。

【解決手段】  $(HS-CH_2-CH_2-COO)_n-R$  0.1～10.0重量部の存在下に、tert-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート及びベンジル（メタ）アクリレートから選ばれる単量体（A）及びその他のラジカル重合性不飽和単量体（B）の合計100重量部を水性媒体中で重合してなる、GPCによるポリスチレン換算での重量平均分子量が $1 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$ のネイルエナメル用共重合体（E）の水性分散体を提供する。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 3 1 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 0 4 7 0 8 4 0 ]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 0 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中野区南台 3 丁目 3 7 番 1 9 号

氏 名

アサヌマ コーポレーション株式会社